

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-013118

(43)Date of publication of application : 16.01.1996

(51)Int.Cl.

C23C 4/06

C23C 4/18

(21)Application number : 08-170268

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 28.06.1994

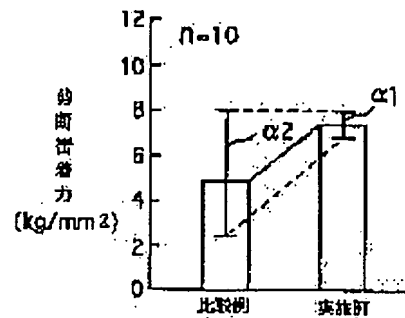
(72)Inventor : MORI KAZUHIKO
KODAMA YUKIKAZU

(54) ADHESION STRUCTURE OF THERMALLY SPRAYED COATING FILM AND IMPROVEMENT OF ADHESION OF THERMALLY SPRAYED COATING FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the metallurgical joining property of a thermally sprayed coating film to a base material composed of aluminum alloy and to improve the adhesion of the sprayed coating film.

CONSTITUTION: A base material such as piston, consisting of aluminum alloy (Al-Si), and a thermally spraying material, containing an alloying element (Cu) having a melting point lower than that of the aluminum alloy constituting the base material and capable of forming a melt layer, are used. This thermally spraying material is subjected to thermally spraying treatment, by which the sprayed coating film is laminated on the base material. Subsequently, heating is done for 2hr to 530° C as a temp. corresponding to the solution heat treatment temp. of T6 and T7 treatment, by which a melt layer is formed in an interfacial region. Then, by applying cooling, an interfacial melted and solidified layer is formed in the interface between the sprayed coating film and the base material and metallurgical joining property is enhanced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3033811

[Date of registration] 18.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 18.02.2003

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-13118

(43) 公開日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 4/06

4/18

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-170268

(22) 出願日 平成6年(1994)6月28日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 森 和彦

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 児玉 幸多

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

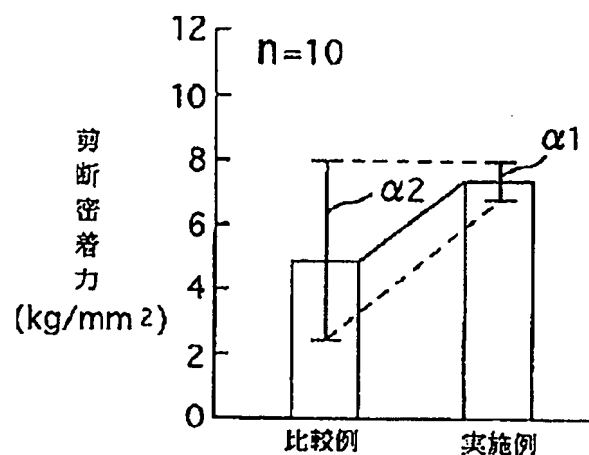
(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 溶射膜密着構造及び溶射膜密着向上方法

(57) 【要約】

【目的】アルミ合金からなる基材に対して溶射膜の冶金学的接合性を高め、溶射膜の密着力を向上させること。

【構成】アルミ合金 (Al-Si系) からなるピストン等の基材と、基材を構成するアルミ合金よりも低い融点をもつ熔融液層を生成可能な合金元素 (Cu) を含む溶射材料とを用いる。その溶射材料を溶射処理して溶射膜を基材に積層する。次にT6、T7処理の溶体化温度に相応する温度である530°Cに2hr加熱し、界面領域において熔融液層を形成する。次に冷却することにより、溶射膜と基材との界面に界面熔融凝固層を形成し、冶金学的接合性を高める。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表出面を備えたアルミ合金からなる基材と、
該基材の表出面に積層された溶射膜とで構成され、
該溶射膜と該基材との界面領域には溶融凝固した界面溶融凝固層が形成されていることを特徴とする溶射膜密着構造。

【請求項 2】 アルミ合金からなる基材と、該基材を構成するアルミ合金よりも低い融点をもつ溶融液層を生成可能な合金元素を含む溶射材料とを用い、
該溶射材料を該基材の表出面に溶射処理して溶射膜を積層する溶射工程と、
溶射処理後において該溶融液層を生成し得る温度領域に少なくとも該溶射膜を加熱し、該溶射膜と該基材との界面領域において局所的な溶融液層を形成し、その後冷却することにより、該溶射膜と該基材との界面領域に溶融凝固した界面溶融凝固層を形成し、該界面領域における冶金結合性を高める冶金接合工程とを順に実施することを特徴とする溶射膜密着向上方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は溶射膜密着構造及び溶射膜密着向上方法に関する。本発明は例えば内燃機関のピストンのリング溝、シリンダのボア摺動面に適用できる

【0002】

【従来の技術】 従来より基材に溶射膜を積層することが行われている。溶射膜と基材との密着は一般に機械的な結合が主体であり、溶射処理前にショットブラストにより基材を粗面化させ、表面積を増加したり、新生面を出したりすることにより、溶射膜の密着力を増加させている。

【0003】 溶射膜の密着力を向上させるための他の方法としては、溶射処理前の状態の基材を予熱する方法も提案されている。また特公昭 54-42855 号公報には、ショットブラスト処理した表出面を備えた基材に、白鉄化した鋳鉄からなる粉末を基材の表出面に溶射し、密着力を向上させた硬化層を積層する技術が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ショットブラストによる表出面の粗面化の程度は、その清浄度、ブラスト粒子の大きさ、形態、材質等により大きく影響を受ける。そのため溶射膜の密着力はかなりバラツキ傾向にあり、信頼性に関しては必ずしも充分ではなく、工程管理にて対応しているのが現状である。このため、溶射膜のはがれ等が発生し易く、不良の発生もしばしばである。従って、ショットブラストした表出面への溶射膜の積層は、比較的重要性が低い部品へは適用されているものの、重要性が高い部品への適用は進んでいないのが実情である。

【0005】 前記した溶射処理前に基材を予熱する形態においても、ショットブラスト処理による密着力向上を前提としたものであり、溶射膜の密着力を大幅に向上できるものではない。更に、前記した公報に係る技術においても、ショットブラスト処理による密着力向上を前提としたものであり、溶射膜の密着力を大幅に向上できるものではなく、しかも基材はアルミ合金系ではなく鉄系を対象とするものである。

【0006】 本発明は上記した実情に鑑みなされたものであり、アルミ合金からなる基材と溶射膜との界面において界面溶融凝固層を形成することにより、溶射膜の冶金結合性を高め、溶射膜の密着力を向上させた溶射膜密着構造及び溶射膜密着向上方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、アルミ合金からなる基材に溶射膜を積層する形態について鋭意開発を進めた結果、基材を構成するアルミ合金よりも低い融点をもつ溶融液層を生成可能な合金元素を含む溶射材料を用い、その溶射材料を基材に溶射処理して溶射膜を形成した後に、溶融液層を生成し得る温度領域（共晶温度より僅かに上方の温度領域）に加熱した後に冷却すれば、溶射膜と基材との界面において薄厚状の界面溶融凝固層（共晶組織または共晶を含む組織と推定される）が形成され、これの冶金結合により、基材に対する溶射膜の密着力が大幅に向上することを発見し、試験で確認し、本発明を完成したものである。

【0008】 例えば、図 1 に示すアルミと他の元素

(X) との二元系の状態図において、共晶温度 T_e より僅かに上方の温度 T_a に加熱すれば溶融液層が局所的に生成するものの、合金濃度が高まるとすぐに固化してしまい、結局、溶融液層が界面領域でしか生じない。従ってこれを冷却すれば、溶射膜と基材との界面において局所的に薄い肉厚の界面溶融凝固層（共晶組織または共晶を含む組織と推定される）が形成され、これの冶金結合性が向上すると考えられる。

【0009】 即ち、請求項 1 に係る溶射膜密着構造は、表出面を備えたアルミ合金からなる基材と、基材の表出面に積層された溶射膜とで構成され、溶射膜と基材との界面領域には溶融凝固した界面溶融凝固層が形成されていることを特徴とするものである。請求項 2 に係る溶射膜密着向上方法は、上記した請求項 1 に係る溶射膜密着構造を容易に製造できる方法であり、アルミ合金からなる基材と、基材を構成するアルミ合金よりも低い融点をもつ溶融液層を生成可能な合金元素を含む溶射材料とを用い、溶射材料を該基材の表出面に溶射処理して溶射膜を積層する溶射工程と、溶射処理後において溶融液層を生成し得る温度領域に少なくとも溶射膜を加熱し、溶射膜と基材との界面領域において局所的な溶融液層を形成し、その後冷却することにより、溶射膜と基材との界

面領域に熔融凝固した界面熔融凝固層を形成し、界面領域における冶金結合性を高める冶金接合工程とを順に実施することを特徴とするものである。

【0010】

【作用】アルミ合金からなる基材と、基材の表出面に積層された溶射膜は、界面熔融凝固層を介して冶金結合をしている。従って溶射膜は高い密着強度が得られる。請求項1においては、界面熔融凝固層は共晶組織または共晶を含む組織であると考えられる。共晶の組成は、一般的には、溶射粉末の組成や基材を構成するアルミ合金等に応じる。二元系の場合には二元系共晶、三元系の場合には三元系共晶、多元系の場合には多元系共晶となる。界面熔融凝固層の平均厚みは5～500μm程度、特に10～200μmにできる。溶射膜の接合強度確保を考慮すると、界面熔融凝固層は、基材と溶射膜の界面の略全面に介在する形態が好ましいが、界面領域に部分的に介在する形態でも良い。

【0011】界面熔融凝固層は、基材と溶射膜の界面領域に生成した熔融液層が凝固して形成されるので、界面熔融凝固層を凝固させる冷却速度を比較的大きくでき、従って界面熔融凝固層における組織は微細化され易い。図2に模式的に例示した様に基材1の表出面1aに溶射膜2を一層積層する形態でも、あるいは、図3に模式的に例示した様に基材1の表出面1aに第1溶射層3aを積層し、その上に第2溶射層3bを積層する形態でも良い。

【0012】溶射処理の際には、表面が部分的に熔融した粒状の溶射材料、あるいは、全体が液滴状となった粒状の溶射材料が基材の表出面に衝突する。そのため溶射膜の内部構造は、図4に模式的に示す様に、やや偏平な粒子4が積層される形態となる。なお粒子4間は粒子4の種類にもよるが一般的には微小気孔となり易い。請求項2においては、基材を構成するアルミ合金よりも低い融点をもつ熔融液層を生成可能な合金元素を含む溶射材料を用いる。溶射材料が粉粒状である場合には、粒径は1～100μm、特に5～70μm程度にできる。この様な元素としては銅、シリコン、銀、スズ、亜鉛が挙げられる。この場合にはその合金元素を合金化した粉末を溶射材料として用いたり、その合金元素の粉末と溶射材料であるアルミ粉末との混合粉末を用いることができる。

【0013】そして請求項2においては、溶射材料を基材の表出面に溶射処理して溶射膜を積層する。溶射処理に先立ち、従来と同様に基材の表出面はブラスト処理により粗面化しておくことが好ましい。界面熔融凝固層による冶金結合に加えて、従来同様に機械的結合をも期待でき、溶射膜の一層の密着力の増加を期待できるからである。請求項2においては、溶射処理の後に、前記した熔融液層を生成し得る温度領域に少なくとも溶射膜を加熱することにより、溶射膜と基材との界面領域におい

て熔融液層を形成する。加熱温度は熔融液層の融点よりも数10℃（例えば2～50℃程度なかでも10～30℃程度）上方に設定することが好ましい。従って共晶を意図する場合には、共晶温度よりも例えば2～50℃程度なかでも10～30℃程度上方に設定することが好ましい。

【0014】冶金接合工程を実施する前における溶射膜の気孔率は、基材の形状や種類等に応じて適宜選択できるが、一般的には2体積%以下（なかでも1体積%以下、特に0.8体積%以下、0.6体積%以下）が好ましい。気孔率が小さい方が界面における熔融液層の流出回避に有利であり、ひいては界面熔融凝固層の生成に有利と考えられる。

【0015】加熱は、基材全体を加熱炉に装入して基材全体を加熱する形態でも良く、あるいは、誘導加熱等を利用して溶射膜を局部的に加熱する様にしても良い。その後に溶射膜を冷却することにより、熔融液層を凝固させ、界面熔融凝固層を形成する。この場合には熔融液層自体の体積は基材体積に比較して大幅に小さく、かつ、基材は熱伝導性の高いアルミ合金製であるため、熔融液層の熱は基材側に迅速に伝熱され、凝固冷却速度を大きくでき、従って界面熔融凝固層における組織の微細化を図り得る。

【0016】

【実施例】

（実施例1）溶射工程では、鉄系粉末（アトマイズ粉末、-280メッシュ、鉄-1.0wt%炭素）と銅-アルミ粉末（アトマイズ粉末、-200メッシュ、銅-9wt%アルミ）とを用い、両者を混合して混合粉末とし、これを溶射材料とする。ここで混合粉末全体を100wt%としたとき、銅-アルミ粉末を30wt%の配合割合とした。

【0017】基材として、アルミ-シリコン-マグネシウム系であるJIS-AC8Aのアルミ合金を用いる。基材の表出面はブラスト処理により粗面化（Rz50～150μm程度）されている。そして、上記した溶射材料を溶射装置により基材の表出面に溶射した。これにより溶射膜（平均厚み400～600μm程度）を表出面に積層した。この溶射膜の気孔率は一般的には0.5～1体積%である。溶射条件はHVOF溶射法で、O₂=40リットル/min、プロピレン=39リットル/min、エア=56リットル/min、粉末供給量=90グラム/minである。

【0018】次に冶金接合工程を実施する。即ち、溶射膜を積層した基材を均熱式の加熱炉に装入し、大気雰囲気において530℃×2hr加熱保持し、これにより熱処理した。この熱処理の温度は、基材を構成するアルミ合金のT6処理やT7処理に対応するものであり、従って、基材を構成するアルミ合金はT6処理やT7処理としての溶体化処理が実施されることになる。

【0019】なお熱処理の際には溶射膜が上に基材が下になる様に配置した。これにより溶射膜の気孔率が比較的高い場合であっても、界面に生成した熔融液層の流出回避に有利であると考えられる。熱処理の後、常温領域に空冷した。その後、大気雰囲気において170°Cで10時間加熱保持して時効処理を行ない、その後空冷した。

【0020】この実施例では溶射材料は前記の様に銅-アルミ粉末を含むものであり、基材はアルミ-シリコン系である。ここでアルミ-銅-シリコンの三元系状態図を考慮すると、アルミ-銅-シリコン系の三元系共晶の共晶温度は524°Cと判断される。従って上記した様に溶射膜を備えた基材を530°C×2hr加熱保持した後に冷却すれば、その共晶組成または共晶に近い組成の熔融液が界面に生成し、凝固により、共晶組織または共晶を含む組織が界面に生成したものと推察される。

【0021】この実施例において、熱処理(530°C×2hr)した後の溶射膜と基材との界面領域を光学顕微鏡(倍率:200倍)で観察し、これを図6に示す。更に比較例として、熱処理する前の状態において、溶射膜と基材との界面領域を光学顕微鏡(倍率:200倍)で観察し、これを図5に示す。図5及び図6において右側の部分は基材をそれぞれ示し、左側の部分は粉末状の溶射材料が積層した溶射膜をそれぞれ示す。

【0022】更に実施例において、前記した熱処理した後の溶射膜と基材との界面領域を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。その写真を図7(倍率:400倍)及び図8(倍率:1000倍)にそれぞれ示す。図7及び図8において、下部の略半円形状あるいは略1/4円形状の黒色部分はアルミ合金製の基材の表出面の部分を示し、上部は溶射膜を示す。更に図7及び図8において、基材と溶射膜との界面領域には、溶射膜及び基材とは異なる組織の界面熔融凝固層が形成されていることがわかる。これは上記した理由からアルミ-銅-シリコン系の共晶組織または共晶を含む組織と推定される。この界面熔融凝固層の平均厚みは20~100μm程度であった。

【0023】図7及び図8においてアルミ合金製の基材を構成する黒色部分の間の微小隙間にも界面熔融凝固層が進入してその微小隙間を埋めていることからしても、一旦熔融した後に凝固して界面熔融凝固層が生成されたものと推定される。更に図6においても、基材の表出面における凹部にも界面熔融凝固層が確実に進入しているため、一旦熔融した後に凝固して界面熔融凝固層が生成されたものと推定される。

【0024】上記した熱処理後の溶射膜の密着力を調べる試験を行い、その試験結果を図9に示す。試験片の個数は10個とした。図9に示す様に実施例では溶射膜の密着力は8kg/cm²程度であった。熱処理前の比較例では溶射膜の密着力は5kg/cm²程度と小さかつ

た。この様に実施例では比較例に比較して溶射膜の密着力が大幅に向上していた。しかも溶射膜の密着力のバラツキα1も、比較例におけるバラツキα2に比較して大幅に減少した(3分の1程度)。このことから、界面熔融凝固層の形成は、溶射膜の密着力向上および密着力のバラツキ低減に大いに有利であることがわかる。

【0025】この密着力を調べる試験では、図10に示すアルミ合金からなる四角形状の試験片W(L1=8mm、L2=5~8mm、L3=1mm)を用い、試験片Wに溶射膜W10を積層した。図11は試験装置を示す。試験装置は基台10と保持部11と負荷12とボルト13とを備えている。そしてボルト13を締結して試験片Wを保持部11に保持した状態で、負荷12を矢印Y1方向に移動させ、負荷12を溶射膜W10に押し当て、これにより溶射膜W10に剪断力を与えて行った。

【0026】(実施例2)この例では、基材としてアルミ-シリコン-マグネシウム系合金であるJIS-AC4C合金を用いる。また溶射材料としての銅-ニッケル-シリコン粉末(アトマイズ粉末、-150メッシュ、銅-10wt%ニッケル-3wt%シリコン)を用いる。そしてショットブラスト処理した基材の表出面に銅-ニッケル-シリコン粉末を溶射し、第1溶射膜(厚み100μm)を積層する。第1溶射膜の溶射条件はO₂=42リットル/min、プロピレン=40リットル/min、エア=60リットル/min、粉末供給量=80グラム/minである。

【0027】次に、溶射材料としての鉄系粉末(アトマイズ粉末、-280メッシュ、鉄-1.0wt%炭素)を第1溶射膜の上に溶射し、第2溶射層(平均厚み500μm)を積層した。第2溶射膜の溶射条件はO₂=40リットル/min、プロピレン=38リットル/min、エア=50リットル/min、粉末供給量=90リットル/minである。この様な第1溶射膜及び第2溶射膜を形成した基材を均熱式の加熱炉に装入し、530°C×2hr加熱した。その後に溶射膜と基材との界面の断面を調べた結果、20~100μmの界面熔融凝固層が界面において形成されているのが確認された。この界面熔融凝固層は実施例1の場合の様にアルミ-銅-シリコン系の共晶組織または共晶を含む組織と考えられる。

【0028】更にこの例においても実施例1の場合と同様に密着力を測定する試験をしたところ、溶射膜の密着力の向上、密着力のバラツキの低下が確認された。

(実施例3)この例では、基材としてAC8P合金を用いる。そして基材のショットブラスト処理した表出面にスズ粉末(アトマイズ粉末、-350メッシュ、純度99%)を基材の表出面に溶射し、第1溶射膜(平均厚み50μm)を積層する。第1溶射膜の溶射条件はO₂=38リットル/min、プロピレン=36リットル/min、エア=50リットル/min、粉末供給量=80グラム/minである。次に、実施例2で用いた鉄系粉

末を溶射し第2溶射膜（平均厚み500 μ m）を積層する。この様な第1溶射膜及び第2溶射膜を形成した基材を上記した均熱式の加熱炉に装入し、240℃ \times 2hr加熱した。溶射膜と基材との界面の断面を調査した結果、平均厚み10～50 μ mの界面溶融凝固層（アルミースズ合金層）が界面において形成されているのが確認された。更にこの例においても実施例1の場合と同様に、溶射膜の密着力の向上、密着力のバラツキの低下が確認された。

【0029】殊に溶射膜を銅系とした場合には、基材を構成するアルミ合金におけるT6、T7処理時の溶体化処理温度付近（一般的には510～525℃）に銅-アルミ合金系の融点（共晶温度）が対応するため、溶体化処理における加熱と、溶射膜の密着力を向上するための熱処理における加熱とを兼用することもできる。また溶射膜をアルミ系とした場合には、冶金接合工程における加熱温度は500℃を越えるため、界面溶融凝固層による冶金的接合効果ばかりか、溶射膜に生成している残留応力の緩和効果も期待できる。よって、溶射膜を機械加工する場合、溶射膜を使用する場合において、溶射膜の耐剥離性を一層高める効果を期待できる。

【0030】（適用例）図12及び図13は内燃機関のピストン100のリング溝110に適用した適用例を示す。図12は製造過程を模式的に示し、図13はリング溝110に積層した溶射膜200を機械加工した状態のピストン100を示す。この例では図12に示す様に、リング溝110を備えたアルミ合金（AC8A）製のピストン100を用いる。リング溝110は外周に向かうにつれて拡開している形状であり、拡開面110a、110bを備えている。そして溶射ガン150で粉末状の溶射材料140をピストン100のリング溝110の全周に溶射処理する。その後、前記した熱処理を経た後に溶射膜200を機械加工で所定の形状及び寸法に設定する。この様にピストン100のリング溝110に溶射膜200を積層した場合においても、溶射膜200の寿命を長くでき、内燃機関の出力確保に有利である。この適用例ではピストン100に適用したが、内燃機関のシリンダボアの摺動面に適用しても良いものである。

*

*【0031】

【発明の効果】請求項1によれば、アルミ合金からなる基材と溶射膜との界面領域において形成した界面溶融凝固層により、基材に対する溶射膜の冶金的接合性を高め得、これにより溶射膜の密着力を向上させ得る。従って溶射膜の剥離を軽減または回避できる。

【0032】請求項2によれば、基材を構成するアルミ合金よりも低い融点をもつ熔融液層を生成可能な合金元素を含む溶射材料を用い、溶射処理後において熔融液層を生成し得る温度領域に加熱し、界面領域において局部的な熔融液層を形成した後に、これを冷却凝固することにより界面溶融凝固層を形成するので、溶射膜と基材との界面における冶金的結合性が高まり、溶射膜の密着力が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】共晶反応を呈するアルミと他の元素との二元系状態図である。

【図2】基材に溶射膜を積層した形態を模式的に示す構成図である。

【図3】基材に溶射膜を積層した他の形態を模式的に示す構成図である。

【図4】溶射膜の内部構造を模式的に示す構成図である。

【図5】比較例に係る光学顕微鏡写真である。

【図6】実施例に係る光学顕微鏡写真である。

【図7】実施例に係る電子顕微鏡写真である。

【図8】実施例に係る電子顕微鏡写真である。

【図9】溶射膜の密着力を示すグラフである。

【図10】密着力を調べる試験で用いた試験片の概略斜視図である。

【図11】密着力を調べる試験で用いた試験装置の構成図である。

【図12】溶射過程を示す構成図である。

【図13】リング溝に溶射膜を形成したピストンの側面図である。

【符号の説明】

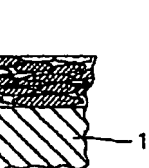
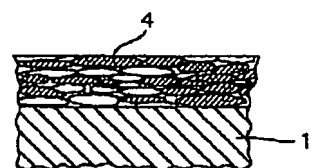
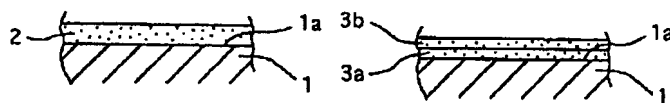
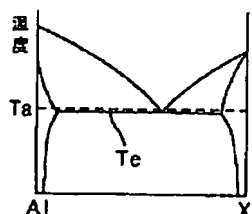
図中、100はピストン、110はリング溝、2、3a、3b、200は溶射膜を示す。

【図1】

【図2】

【図3】

【図4】

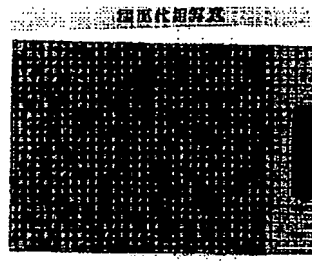


【図5】



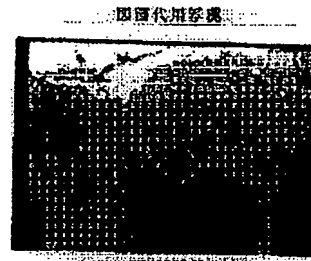
写真

【図6】



写真

【図7】



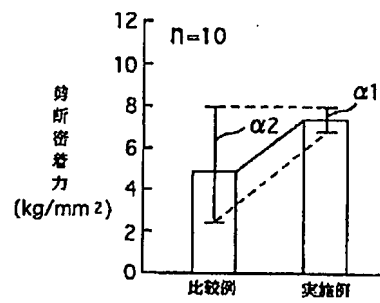
写真

【図8】

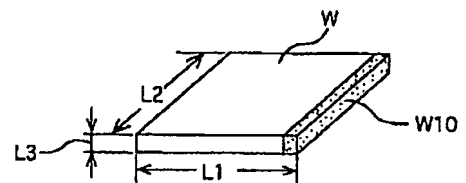


写真

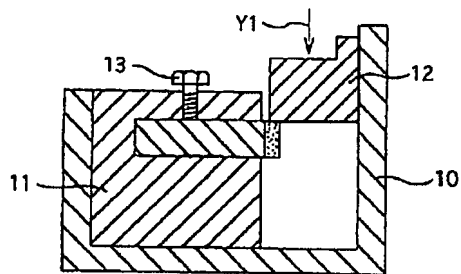
【図9】



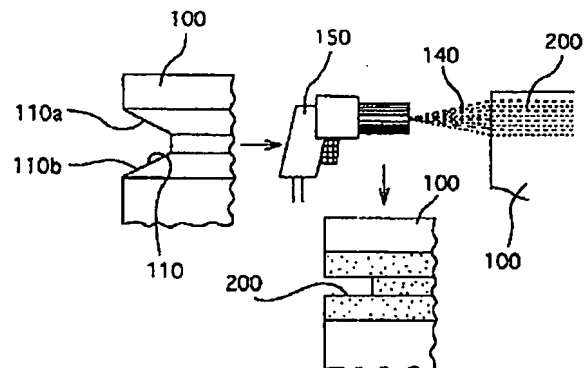
【図10】



【図11】



【図12】



【図13】

